

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-001808

(43)Date of publication of application : 08.01.1985

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
C22C 38/02

(21)Application number : 58-110016

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1983

(72)Inventor : MATSUURA YUTAKA  
TOGAWA MASAO  
SAGAWA MASATO  
YAMAMOTO HITOSHI  
FUJIMURA SETSUO

## (54) PERMANENT MAGNET

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the temperature characteristics and oxidation resistance of a permanent magnet, principal ingredients therein are rare earth elements, boron and iron, by using a sintered body, which consists of several specific quantity of rare earth element, B, Si, Fe as the remainder and inevitable impurities and a main phase thereof is composed of tetragonal.

CONSTITUTION: A sintered body, which consists of 8W30atom% R (where R is one kind or more of rare earth elements containing Y), 2W28atom% B, not more than 15atom% Si, Fe as the remainder and inevitable impurities and a main phase thereof is composed of a tetragon, is used. High magnetic characteristics, particularly, high coercive force, is not obtained when said R is less than 8 atom%, and residual flux density (Br) lowers and a permanent magnet having excellent characteristics is not acquired when said R exceeds 30atom%. High coercive force is not obtained when B is less than 2atom%, and the superior permanent magnet is not acquired because residual flux density lowers when B exceeds 28atom%. One part of B or Fe is replaced with Si because Si improves the temperature characteristics of the permanent magnet.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 特 許 公 報 (B2)

平3-46963

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)7月17日

H 01 F 1/053  
C 22 C 38/00

3 0 3 D

7047-4K  
6781-5E

H 01 F 1/04

H

発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 永久磁石

⑰ 特 願 昭58-110016

⑱ 公 開 昭60-1808

⑲ 出 願 昭58(1983)6月17日

⑳ 昭60(1985)1月8日

⑳ 発 明 者 松 浦 裕 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉑ 発 明 者 戸 川 雅 夫 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉒ 発 明 者 佐 川 真 人 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉓ 発 明 者 山 本 日 登 志 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉔ 発 明 者 藤 村 節 夫 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉕ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中心区北浜4丁目7番19号

㉖ 代 理 人 弁理士 押田 良久

㉗ 審 査 官 小 林 秀 美

㉘ 参 考 文 献 特開 昭57-141901(JP, A)

1

2

## ⑰ 特許請求の範囲

1 R(但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)8原子~30原子、

B2原子%~28原子%、

残部Fe及び不可避免的不純物からなり、主相が正方晶であるR-Fe-B系永久磁石材料において、

15原子%以下のSiを含有したことを特徴とする永久磁石材料。

## 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

この発明は、R(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、B、Feを主成分とする永久磁石に係り、主成分たるFeまたはBの一部をSiで置換し、温度特性及び耐酸化性を改善した希土類・鉄・ボロン系永久磁石材料に関する。

## 従来技術

永久磁石材料は、一般家庭の各種電気製品か

ら、大型コンピュータの周辺端末器まで、幅広い分野で使用される極めて重要な電気・電子材料の一つである。近年の電気・電子機器の小形化、高効率化の要求にともない、永久磁石材料は益々高性能化が求められるようになった。

現在の代表的な永久磁石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。近年のコバルトの原料事情の不安定化に伴ない、コバルトを20~30wt%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。

一方、希土類コバルト磁石はコバルトを50~60wt%も含むうえ、希土類磁石中にあまり含まれていないSmを使用するため大変高価であるが、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で付加価値の高い磁気回路に多用されるようになった。

そこで、本発明者は先に、高価なSmやCoを含有しない新しい高性能永久磁石としてR-Fe-B系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)永久磁石を提案した(特願昭57-145072号)。

このR-Fe-B系永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、Bを必須成分、Feを主成分としてR-Fe-B系三元化合物を形成し25MGOe以上の極めて高いエネルギー積を示すすぐれた永久磁石である。発明が解決しようとする問題点

永久磁石材料におけるキュリー点の上昇は、磁気特性の温度変化の減少のための最も重要な要因とされており、上述したR-Fe-B系永久磁石材料のキュリー点は、含有される希土類元素によって変化し、ちなみにNd-B-Fe系で約310°C、Gd-B-Fe系で約370°Cであった。

また、上述したR-Fe-B系永久磁石材料は、希土類元素を含有して活性に富み酸化されやすく、例えば、磁気回路に組立てた場合の永久磁石の錆発生は、磁気回路の出力低下を招来するため、耐酸化性の向上が望まれる。

この発明は、希土類・鉄・ボロンを主成分とする新規な永久磁石の温度特性と共に耐酸化性を改善した希土類・鉄・ボロンを主成分とする永久磁石材料の提供を目的としている。

問題点を解決するための手段

この発明は、R-Fe-B系永久磁石材料における温度特性、耐酸化性の各改善向上を目的に、添加元素について種々検討した結果、Siを添加することにより、R-Fe-B系永久磁石材料のキュリー点を上昇させることができ、かつ耐酸化性が向上することを知見し、この発明を完成したものである。

すなわち、この発明は、R(但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種) 8原子%~30原子%、

B2原子%~28原子%、

残部Fe及び不可避免的不純物からなり、主相が正方晶であるR-Fe-B系永久磁石材料において、

15原子%以下のSiを含有したことを特徴とする永久磁石材料である。

作 用

この発明はR-Fe-B系永久磁石材料において、主成分たるFeまたはBの一部をSiで置換することにより、生成合金のキュリー点を上昇させ、残留磁束密度の温度特性を改善することができる。

R-Fe-B系永久磁石において、このSiの置換量の増大に伴ない、生成合金のキュリー点が上昇し、残留磁束密度の温度特性が改善され、かつ、これらの効果は希土類元素の種類を問わず有効である。

また、この発明は、R-Fe-B系永久磁石材料において、主成分たるFeまたはBの一部をSiで置換することにより、永久磁石材料の耐酸化性を改善することができる。

従つて、この発明の永久磁石材料は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を主に用い、Feを主成分とすることにより、25MGOe以上の極めて高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保磁力を有し、かつすぐれた残留磁束密度の温度特性、並びに耐酸化性のすぐれた永久磁石材料を安価に提供することができる。

また、Siは、安価な低純度Feまたはフェロボロン中に多量に含有されることがあり、これら不純物の多い安価な原料を使用することにより、不純物としてSiが含有されるが、この原料合金中のSi量を調整することにより、温度特性、耐酸化性のすぐれた高性能永久磁石材料を安価に提供できる。

組成限定理由

以下に、この発明による永久磁石材料の組成限定理由を説明する。

この発明の永久磁石材料に用いる希土類元素Rは、イットリウム(Y)を包含し軽希土類及び重希土類を包含する希土類元素であり、これらのうち少なくとも1種、好ましくはNd、Pr等の軽希土類を主体として、あるいはNd、Pr等との混合物を用いる。

すなわち、Rとしては、

ネオジム(Nd)、プラセオジム(Pr)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ユウロビウム(Eu)、サマリウム(Sm)、カドリニウム(Gd)、プロメチウム

(Pm)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu)、イットリウム (Y) が包含される。

又、通例Rのうち1種をもつて足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミツシユメタル、ジウム等）を入手上の便宜等の理由により用いることができ、Sm、Y、La、Ce、Gd、等は他のR、特にNd、Pr等との混合物として用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

Rは、新規なR-Fe-B系永久磁石材料における、必須元素であつて、8原子%未満では、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を越えると、残留磁束密度 (Br) が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よつて、希土類元素は、8原子%~30原子%の範囲とする。

Bは、新規なR-Fe-B系永久磁石材料における、必須元素であつて、2原子%未満では、高い保磁力 (iHc) は得られず、28原子%を越えると、残留磁束密度 (Br) が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よつて、Bは、2原子%~28原子%の範囲とする。

SiはR-Fe-B系永久磁石材料の温度特性を改善するため、BまたはFeの一部を置換するもので、置換量の増大に伴ない生成合金のキュリー点を上昇させることができるが、15原子%を越えると、保磁力が1kOe未満となり、実用磁石材料として不適であるので、15原子%以下とする。また、高い磁気特性を有する永久磁石材料を得るには、10原子%以下のSiが望ましく、好ましい組成範囲の永久磁石材料の保磁力は4.5kOe以上、最大エネルギー積は19MGOe以上となる。

Feは、新規なR-Fe-B系永久磁石材料において、必須元素であり、上記成分を含有した残余を占める。しかし、65原子%未満では残留磁束密度 (Br) が低下し、82原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは65原子%~82原子%が望ましい。

この発明において、高い残留磁束密度と高い保磁力を共に有するすぐれた永久磁石材料を得るためには、R10原子%~25原子%、B4原子%~26原子%、Fe68原子%~80原子%が好ましい。

また、この発明による永久磁石材料は、R、B、Feの他、工業的生産上不可避の不純物の存在を許容できるが、FeまたはBの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%のP、2.5原子%以下のS、3.5原子%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

さらに、R-Fe-B系に、

9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、35原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、5.5原子%以下のHfのうち少なくとも1種を添加含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比%以下を含有させることにより、永久磁石材料の高保磁力化が可能になる。

この発明によるFeまたはBの一をSiで置換してR-Fe-B系三元化合物を形成したR-Fe-B系永久磁石材料において、結晶相は主相が正方晶であることが不可欠であり、特に微細で均一な合金粉末を得て、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに効果的である。

この発明によるR-Fe-B系永久磁石材料は、保磁力 $iHc \geq 1kOe$ 、残留磁束密度 $Br \geq 4kG$ 、を示し、最大エネルギー積 (BH) maxはハードフエライトと同等以上となり、最も好ましい組成範囲では、(BH) max  $\geq 10MGOe$ を示し、最大値は25MGOe以上に達する。

また、この発明によるR-Fe-B系永久磁石材料のRの主成分が、その50%以上を軽希土類金属が占める場合で、R12原子%~20原子%、B4原子%~24原子%、Fe65原子%~82原子%、Si10原子%以下含有するとき、最もすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属がNdの場合には、(BH) maxはその最大値が33MGOe以上に達する。

#### 実施例

以下に、この発明による実施例を示しその効果を明らかにする。

#### 実施例 1

7

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B19.4%を含有し、残部はFe、及びAl5.3%、Si0.7%、C0.03%等の不純物からなるフエロボロン合金、純度99.7%以上のNd、純度99.9%のSiを使用し、これらを高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造した（ただし、出発原料の純度は重量で示す。以下同様）。

その後、インゴットを、スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次にボールミルにより3時間粉碎し、粒度3~10 $\mu$ mの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、10kOeの磁界中で配向し、1.5t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

得られた成形体を、1000℃~1200℃、1時間、Ar中、の条件で焼結し、その後放冷し、この発明による永久磁石を作製した。

このとき、成分組成を、15Nd-8B-77Feとし、Feの一部をSiで置換し、Si量を種々変化させた各種永久磁石〔15Nd-8B-(77-x) Fe-xSi〕のキュリー温度を調べた。結果は第1図に示す。

キュリー温度の測定は、焼結体から3.5mm×3.5mm×1mm寸法に切り出し、10kOeの磁場を印加し、25℃~500℃の温度範囲で、4mVの温度変化を測定し、4mVがほぼ0となる温度とした。

第1図の結果から明らかなように、Si量の増加に伴って、キュリー点が上昇して磁気特性の温度変化の改善に有効なことがわかる。

## 実施例 2

実施例1と同じ製法で永久磁石を作製し、第1表の如く基本成分組成を、16Nd-10B-74Feとし、Feの一部をSiで置換し、Si量を種々変化させた各種永久磁石〔16Nd-10B-(74-x) Fe-xSi〕の耐酸化性を調べた。

耐酸化性の試験は、寸法10mm×10mm×15mmの立方体試料を用い、湿度80%の大気中で60℃で24時間保持した後、各試料の単位面積当りの重量増加で評価した。結果は第1表に示すように、Si量の増加にともない耐酸化性が著しく改善されることが明らかである。

8

第 1 表

No	成 分 組 成	重量増加 (g/cm <sup>3</sup> )
1	16Nd-10B-balFe	10.3×10 <sup>-4</sup>
2	16Nd-10B-0.5Si-balFe	7.6×10 <sup>-4</sup>
3	16Nd-10B-1Si-balFe	6.6×10 <sup>-4</sup>
4	16Nd-10B-3Si-balFe	5.5×10 <sup>-4</sup>
5	16Nd-10B-5Si-balFe	4.9×10 <sup>-4</sup>
6	16Nd-10B-8Si-balF	4.3×10 <sup>-4</sup>
7	16Nd-10B-12Si-balFe	3.6×10 <sup>-4</sup>
8	16Nd-10B-15Si-balFe	3.2×10 <sup>-4</sup>

## 実施例 3

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B19.4%を含有し残部はFe、及びAl5.3%、Si0.7%、C0.03%等の不純物からなるフエロボロン合金、純度99.7%以上のNd、純度99.9%のSiを使用し、第2表の成分組成となるように配合し、これらを高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造した。

その後インゴットを、スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次にボールミルにより3時間粉碎し、粒度3~10 $\mu$ mの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、10kOeの磁界中で配向し、1.5t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

得られた成形体を、1000℃~1200℃、1時間、Ar中、の条件で焼結し、その後放冷し、この発明による永久磁石を作製した。

また、比較のため、Siを添加しないR-B-Fe系永久磁石も同製法で作製した。

得られた永久磁石の磁気特性並びにキュリー温度を測定した。測定結果を第3表に示す。

第3表から明らかなように、高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保磁力を有し、かつキュリー点が改善されたすぐれた永久磁石が得られたことがわかる。

## 40 実施例 4

実施例1と同じ製法で永久磁石を作製し、成分組成を、15Nd-8B-5Si-72Feとした永久磁石の室温における磁化曲線を測定した。第2図の磁化曲線から明らかなように、初磁化曲線は低磁界

9

10

で急峻に立上がり飽和に達し、減磁曲線はきわめて角形性が高く、この永久磁石が典型的な高性能異方性磁石であることがわかる。また、この永久磁石の保磁力が反転磁区の核発生によって決定される、いわゆるニュークリエーション型永久磁石であることを示している。また、第2表に示すこの発明組成の磁石はいずれも第2図と同等の磁化曲線を示した。

第 2 表

磁石番号	成 分 組 成
1	16Nd-6B-2Si-76Fe
2	15Nd-8B-10Si-67Fe
3	14Nd-7B-3Si-76Fe
4	14Nd-9B-5Si-72Fe
5	18Nd-5B-3Si-74Fe
6	16Nd-4B-4Si-76Fe
7	14Nd-8B-7.5Si-70.5Fe
8	13.5Nd-1.5Dy-8B-1Si-76Fe
9	13.5Nd-1.5Gd-8B-1Si-76Fe
10	15Nd-17B-3Si-65Fe
11	15Nd-8B-77Fe
12	16Nd-17B-67Fe

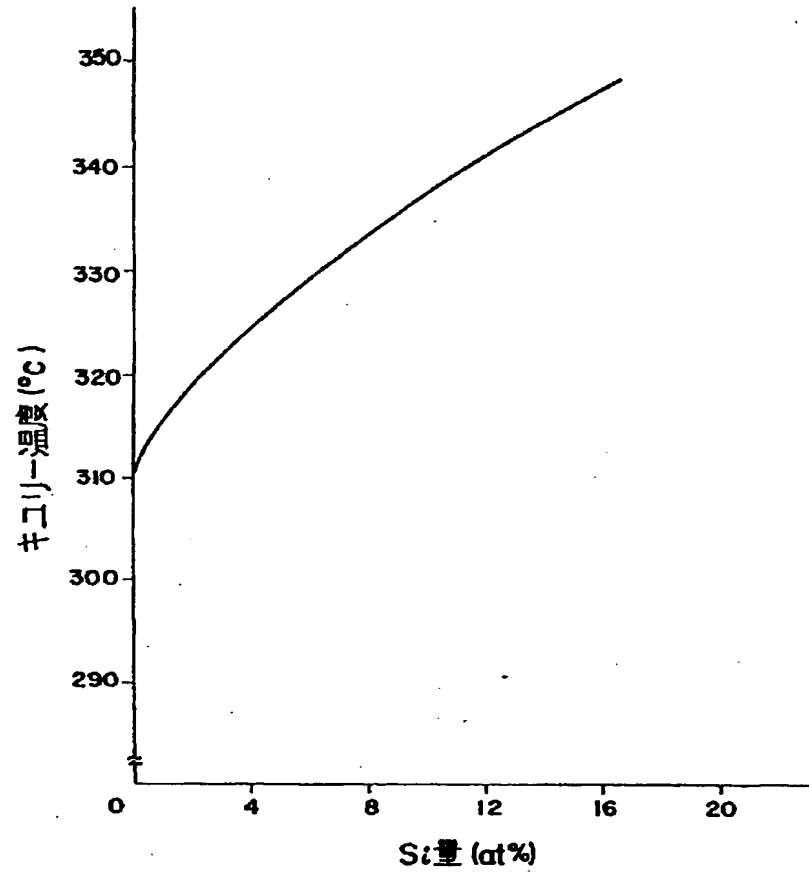
第 3 表

No	Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax MGOe	キュリー温度 ℃
1	12.1	5.5	26	320
2	9.6	4.6	19	337
3	11.7	7.8	30	322
4	10.5	8.0	26	324
5	11.4	5.2	22	322
6	10	4.5	15	324
7	10.2	6.3	23	331
8	11.7	13.0	29	337
9	11.8	13.2	28	334
10	8.5	8.0	17	320
11	12.2	7.8	32	311
12	9.0	8.1	18	311

## 図面の簡単な説明

第1図はSi量とキュリー温度との関係を示すグラフ、第2図は磁化曲線を示すグラフである。

第1図



第 2 図

